

Über die Einwirkung von Diazomethan auf Benzol, Toluol und Chlorbenzol im Sonnenlicht

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von
Herman Van de Vloed
aus Paris



Marburg (D 4) 1946

Eukerdruck KG.

Als Dissertation angenommen am 3. Mai 1946.

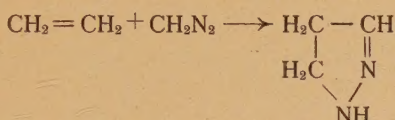
Berichterstatter: Professor Dr. H. Meerwein.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. April 1946.

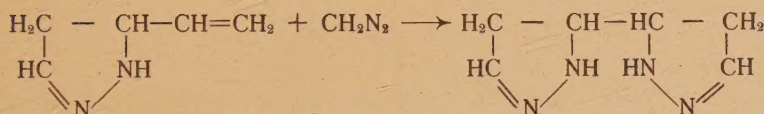
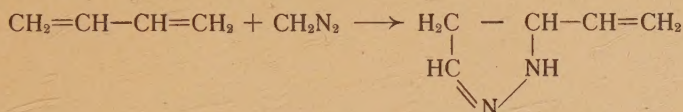
Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Theoretischer Teil.

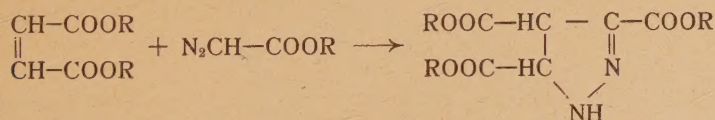
Diazomethan und *Diazoessigester* addieren sich an *Olefine* unter Bildung von *Pyrazolinen* bzw. *Pyrazolincarbonsäureestern*. Zum Beispiel liefert das Diazomethan mit Äthylen das Pyrazolin¹⁾.



Mit Butadien reagiert Diazomethan unter Bildung von 5-Vinyl-pyrazolin, und mit einem zweiten Molekül Diazomethan bildet sich 5,5'-Di-pyrazolin²⁾.



An Fumarsäureester addiert sich Diazoessigester unter Bildung von Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbonsäureester³⁾.



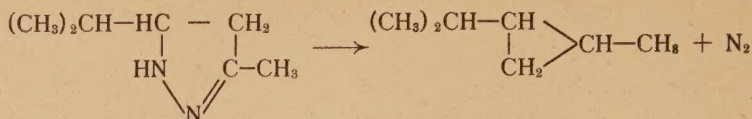
Beim Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd in Gegenwart von platierten Tonstückchen gehen einzelne *Pyrazoline* unter Abspaltung von Stickstoff in *Derivate* des *Cyclopropans* über.

1) E. Azzarello: C. 1905 II 1236, G. 36 I 619, R.A.L. (5) 14 II 285.

2) E. Müller und O. Roser: J. pr. 133, 291 (1932).

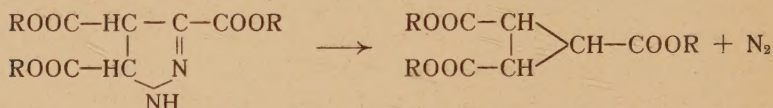
3) E. Buchner: A. 273, 226 (1893), B. 21, 2639 (1888).

Zum Beispiel geht Methyl-isopropyl-pyrazolin unter diesen Umständen in Methyl-isopropyl-cyclopropan über⁴⁾.

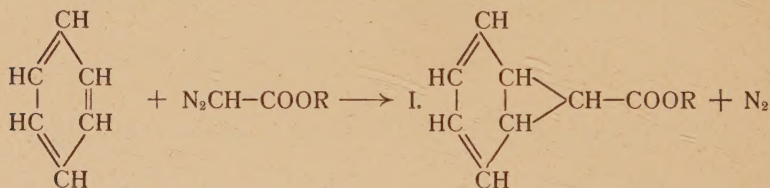


Die *Pyrazolincarbonsäureester* erleiden einen analogen Zerfall schon beim Erhitzen für sich selbst⁵⁾.

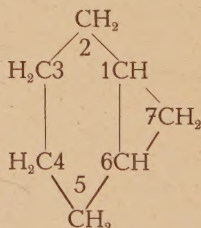
Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäureester wandelt sich beim Erhitzen unter Stickstoffabspaltung in Trimethylen-tricarbonsäureester um⁵⁾.



Im Jahre 1885 fand *Eduard Buchner*, daß sich überraschenderweise *Benzol* und seine *Homologen* beim Erhitzen unter Druck bei 130–140° mit *Diazoessigester* zum Umsatz bringen lassen. Hierbei entstehen wahrscheinlich unter Zwischenbildung von *Pyrazolinderivaten* unter Abspaltung von Stickstoff Ester, welche ein Ringsystem mit einem *kombinierten sechs- und dreigliederigen Ring* enthalten⁶⁾. So erhält man z. B. aus Benzol und Diazoessigester den Ester I⁶⁾.



Da das gleiche Ringsystem in dem Caron, ein Umwandlungsprodukt des Carvons enthalten ist, hat man den zugrundeliegenden Kohlenwasserstoff



als *Norcaran* bezeichnet.

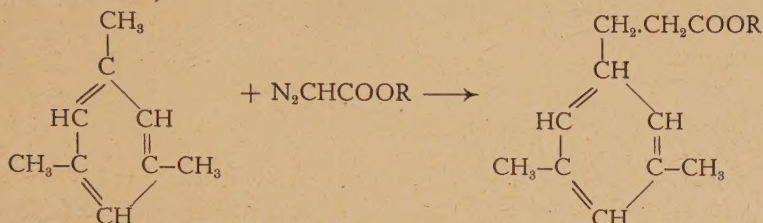
4) *N. Kishner*: C. 1913 II 2133.

5) *E. Buchner*: B. 21. 2638 (1888). 23. 2583 (1890). A. 273. 241 (1893).

6) *E. Buchner*: B. 18. 2377 (1885). 29. 106 (1896). 30. 632 (1897). 31. 2241 (1898). 33. 684 (1900). 34. 982 (1901).

Die aus Benzol und Diazoessigester entstehende Verbindung I erhält daher den Namen Δ -2,4-Norcaradien-7-carbonsäureester. Wie das Benzol verhält sich auch das Toluol und das m-Xylol⁷⁾.

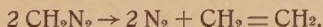
Bei der Einwirkung des Diazoessigesters auf o-Xylol und p-Xylol, sowie auf Mesitylen entstehen neben den Norcaradienderivaten durch Umsetzung mit den Methylgruppen Methyl- bzw. Dimethyl-hydrozimtsäureester⁸⁾.



Aus den Tetramethylbenzolen Durol und Prehnitol erhält man mit Diazoessigester die Trimethylhydrozimtsäureester als alleinige Reaktionsprodukte⁹⁾.

Eine analoge Umsetzung des Benzols und seiner Homologen mit Diazomethan hat sich bisher nicht durchführen lassen, da das Diazomethan zu reaktionsträge ist und es infolge seiner Explosivität nicht angängig ist, dasselbe auf höhere Temperaturen zu erhitzen. Auch eine Aktivierung des Diazomethans durch Katalysatoren erweist sich als undurchführbar, da sämtliche Katalysatoren ausschließlich eine Zersetzung des Diazomethans in Stickstoff und Polymethylen bewirken¹⁰⁾.

Dagegen haben H. Meerwein und Mitarbeiter vor einiger Zeit gezeigt, daß es möglich ist, das Diazomethan durch Sonnenlicht zu aktivieren¹¹⁾. Es war schon seit längerer Zeit bekannt, daß sich ätherische Diazomethanolösungen im Sonnenlicht rasch unter Gasentwicklung entfärben¹²⁾. Da beim Abdampfen der belichteten ätherischen Lösungen kein nennenswerter Rückstand hinterblieb, nahm man an, daß das Diazomethan hierbei ausschließlich in Stickstoff und Äthylen zerfällt¹²⁾:



Eine quantitative Untersuchung durch H. Meerwein und Mitarbeiter zeigt jedoch, daß ein Zerfall in diesem Sinne nur zu einem Betrag

7) E. Buchner: B. 36. 3509 (1903). A. 358. 1 (1908).

8) E. Buchner und P. Schulze: A. 377. 259 (1910); E. Buchner und K. Schottenhammer: B. 53. 867 (1920).

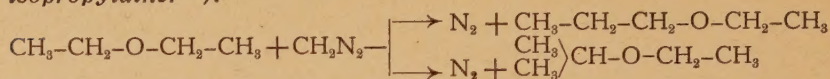
9) L. I. Smith und P. O. Tawney: Am. Soc. 56. 2167 (1934). 60. 648 (1938).

10) Dissertation W. Werle, Marburg 1938.

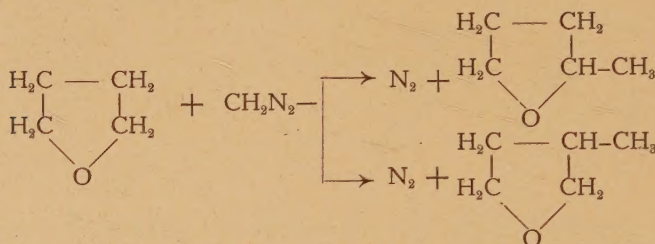
11) H. Meerwein, H. Werner und H. Rathjen: B. 75. 1610 (1942).

12) A. Hantzsch und M. Lehmann: B. 34. 2522 (1901); T. Curtius, A. Darapsky und E. Müller: B. 41. 3168 Anm. 2 (1908).

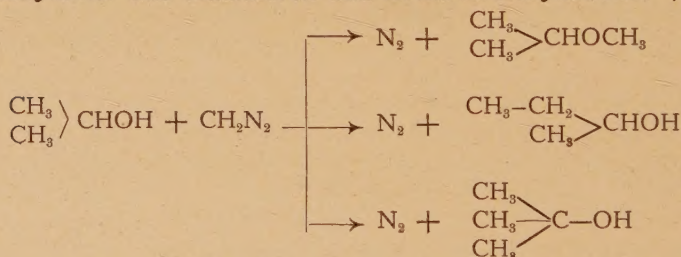
von etwa 10% erfolgt. Die Hauptreaktion besteht in einer Methylierung des Äthers unter Bildung von Äthyl-*n*-propyläther und Äthylisopropyläther¹¹⁾.



In ähnlicher Weise entstehen durch Belichtung von Tetrahydrofuranlösungen α - und β -Methyltetrahydrofuran¹¹⁾.



Es werden also unter Mitwirkung des Lichts die sonst reaktionslosen CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen durch Diazomethan in ähnlicher Weise methyliert, wie es sonst nur bei sauren Hydroxyl- bzw. CH -Gruppen der Fall ist¹³⁾. Nicht nur die Äther, sondern auch die Alkohole lassen sich auf diese Weise methylieren. So erhält man beim Belichten von Lösungen von Diazomethan in Isopropylalkohol nebeneinander *Isopropylmethyläther* und *sekundären* und *tertiären Butylalkohol*¹¹⁾.



Ich habe das Verhalten von Lösungen des Diazomethans in den aromatischen Verbindungen *Benzol*, *Toluol*, und *Chlorbenzol* untersucht. Die benzolischen Diazomethanolösungen entfärben sich im Sonnenlicht etwas langsamer als die ätherischen Lösungen. Zur Zersetzung von 34 g Diazomethan in 3 l Benzol sind etwa drei bis vier Tage erforderlich, während in ätherischer Lösung in derselben Zeitspanne etwa 83 g zerlegt wurden.

Das sich entwickelnde Gas wurde in einer geeigneten Apparatur (siehe experimenteller Teil) aufgefangen und erwies sich als ein Gemisch von 99,8% Stickstoff und 0,2% Äthylen. Die erhaltene Stick-

13) H. von Pechmann: B. 28. 857 (1895). 31. 501 (1898); B. Eistert: Die Chemie. 54. 100 (1941).

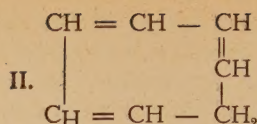
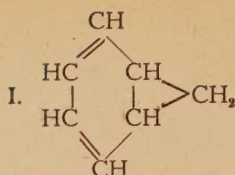
stoffmenge entspricht 92,3% der Theorie. Die Geschwindigkeit der Zersetzung nimmt mit der Zeit stark ab, wie dies auch bei der Zersetzung von ätherischen Diazomethanolösungen beobachtet worden ist. Der Grund hierfür ist das Auftreten stickstoffhaltiger Nebenprodukte, die eine antikatalytische Wirkung besitzen.

Nennenswerte Mengen von Polymethylen, wie sie bei der Belichtung von ätherischen Lösungen entstehen, treten in Benzollösungen nicht auf.

Nach der Belichtung wird unter Verwendung einer hohen Fraktionskolonne das Benzol zum größten Teil abdestilliert und nach Reinigung durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure und nochmaliger Destillation, zur Herstellung einer neuen Diazomethanolösung verwendet. Die aus mehreren Ansätzen verbleibenden Destillationsrückstände enthalten beträchtliche Mengen stickstoffhaltiger Verbindungen, wahrscheinlich Pyrazol und Pyrazolin, die sich infolge ihrer geringen Basizität durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure nicht entfernen lassen. Eine ziemlich gute Abtrennung gelingt mit Hilfe von *Mercurichlorid*. Zu diesem Zwecke werden die Destillationsrückstände mit festem Mercurichlorid einen Tag lang geschüttelt und diese Operation so oft wiederholt, bis keine Fällung eines Quecksilbersalzes mehr zu beobachten ist. Durch Filtration und Auswaschen mit Wasser werden die Quecksilbersalze entfernt und das so erhaltene Produkt wird einer fraktionierten Destillation unterworfen. Durch mehrmalige sorgfältige Fraktionierung gelingt es eine Fraktion vom Siedepunkt 113° bis 114° abzuscheiden. Aus 124 g Diazomethan wurden 56,5 g dieser Fraktion erhalten.

Mit Rücksicht auf die bei der Belichtung von ätherischen und alkoholischen Diazomethanolösungen erhaltenen Ergebnisse, hatte ich bei der Lichtzersetzung von Benzol-Diazomethanolösungen mit der Entstehung von *Toluol* gerechnet. Zum Nachweis des Toluols sollte dasselbe mit Kaliumpermanganat zur Benzoesäure oxydiert werden. Nach den Angaben von *F. Ullmann* und *J. Bex Uzbachian*¹⁴⁾ gelingt eine solche Oxydation mit einer Ausbeute von 90%. Ich habe diese Versuche zunächst nachgearbeitet und im wesentlichen bestätigt gefunden. Ich erhielt bei der Verwendung von reinem Toluol eine Ausbeute von 87% an reiner Benzoesäure. Bei der Oxydation der Fraktion vom Siedepunkt 113° bis 114° mit Kaliumpermanganat wurde jedoch keine Spur Benzoesäure erhalten. Das Kaliumpermanganat wurde viel schneller als bei reinem Toluol entfärbt, was dafür sprach, daß nicht Toluol sondern eine stark ungesättigte Verbindung entstanden war. Die nähere Untersuchung ergab, daß die Fraktion vom Siedepunkt 113° bis 114° aus einem Gemisch von *Norcaradien* (I) und *Cycloheptatrien* (II) bestand.

14) *F. Ullmann* und *J. Bex Uzbachian*: B. 36. 1798 (1903).



Von diesen beiden Kohlenwasserstoffen ist das Cycloheptatrien bekannt und zuerst von *A. Ladenburg* und *G. Merling*¹⁵⁾ durch erschöpfende Methylierung von Tropolin erhalten. Die Natur des Kohlenwasserstoffs wurde jedoch erst von *R. Willstätter* erkannt¹⁶⁾. Angaben über die physikalischen Eigenschaften finden wir außerdem bei *J. F. Eijkmann*¹⁷⁾ und *E. P. Kohler*¹⁸⁾.

Cycloheptatrien

Sdp.	115,5°		(Am. Soc. 61.1060)
$d_4^{18,5}$	0,8876	M_D 30,32	(B. 25.3072)
n_D^{20}	1,5242		(Am. Soc. Loc. cit.)
$n_\alpha^{18,5}$	1,52135		(B. Loc. cit.)
$n_\alpha^{17,5}$	1,51751	M_α 31,20	(A. 317.262)
$n_\beta^{18,5}$	1,54124		(B. Loc. cit.)
$n_\beta^{17,5}$	1,56388	M_β 32,17	(A. Loc. cit.)
$n_\beta - n_\alpha$	0,01989		(B. Loc. cit.)
$n_\beta - n_\alpha$	0,01937	$M_\beta - M_\alpha$ 0,97	(A. Loc. cit.)

Das Norcaradien ist unbekannt, dagegen ist das Norcaran durch Umwandlung des aus Benzol und Diazoessigester erhaltenen Norcaradien-carbonsäureäthylesters von *Fr. Ebel*, *R. Brunner* und *P. Mangali* dargestellt¹⁹⁾.

Für dieses noch nicht ganz reine Norcaran wurden folgende physikalische Eigenschaften angegeben:

15) *A. Ladenburg*: A. 217. 115 und 132 (1883); *G. Merling*: B. 24. 3121 (1891).

16) *R. Willstätter*: B. 31. 1544 (1898). 34. 135 (1901). A. 317. 217 und 259 (1901).

17) *J. F. Eijkmann*: B. 25. 3072 (1892).

18) *E. P. Kohler*, *M. Tishler*, *H. Potter* und *H. T. Thompson*: Am. Soc. 61. 1060 (1939).

19) *Fr. Ebel*, *R. Brunner* und *P. Mangali*: H. c. A. 12. 19 (1929).

Norcaran

Sdp.	d_4^{23}	n_D^{20}	M_D	
			Ber.	Gef.
110°	0,8391	1,4544	30,13	31,04

Die von mir durch Belichtung der benzolischen Diazomethanolösungen erhaltene Fraktion vom Siedepunkt 113° bis 114° zeigte die Zusammensetzung C_7H_8 .

Physikalische Eigenschaften der Fraktion vom Sdp. 113° bis 114°

Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	n_α^{20}	n_β^{20}	$n_\beta - n_\alpha$
113–114°	0,8875	1,5170	1,5130	1,5318	0,0188

M_D		M_α		m_β		$M_\beta - M_\alpha$	
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
30,32	31,40	30,69	31,20	31,46	32,16	0,77	0,96

Wie man erkennt, entsprechen der Siedepunkt und die Dichte gut den beim Cycloheptatrien angegebenen Zahlen. Der Brechungskoeffizient ist etwas geringer. Für das Vorliegen des Cycloheptatriens spricht auch der lauchartige Geruch der erhaltenen Fraktion. Um das Vorliegen des Cycloheptatriens zu beweisen, wurde eine quantitative katalytische Mikrohydrierung durchgeführt. Aus der Menge des verbrauchten Wasserstoffs errechnete sich das Vorliegen von 2,4 Doppelbindungen, ein Zeichen dafür, daß kein reines Cycloheptatrien vorliegen konnte. Nun wurde eine größere Menge (6,5 g) unter Verwendung von feinverteiltem Platin aus Platinoxid in Eisessig erschöpfend hydriert. Der erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich gegenüber Brom und Kaliumpermanganatlösungen als gesättigt. Wie die folgende Tab. zeigt, liegt die Zusammensetzung des hydrierten Kohlenwasserstoffs zwischen C_7H_{12} und C_7H_{14} .

	Gefunden	C_7H_{12}	C_7H_{14}
C	86,74	87,42	85,63
H	13,24	12,58	14,37

Diese Ergebnisse deuten also darauf hin, daß das Hydrierungsprodukt aus einem Gemisch von *Cycloheptan* und *Norcaran* besteht. Damit

stimmt auch überein, daß das Hydrierungsprodukt keinen einheitlichen Siedepunkt zeigt, sondern zwischen 110° und 118° überdestilliert. In der folgenden Tabelle sind die von mir an dem Hydrierungsprodukt beobachteten physikalischen Eigenschaften denjenigen des Cycloheptans und Norcarans gegenüber gestellt:

Substanz	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	
				Ber.	Gef.
Hydrierungs- produkt . . .	110—118°	0,8206	1,4491	—	31,66
Cycloheptan ²⁰⁾ .	117—118°	0,8098	1,4435	32,32	32,08
Norcaran ¹⁹⁾ . . .	110°	0,8391	1,4544	30,82	31,04

Aus den angegebenen Zahlen geht einwandfrei hervor, daß das Hydrierungsprodukt eine Mischung von Cycloheptan und Norcaran darstellt. Die ziemlich weit auseinanderliegenden Siedepunkte der beiden Kohlenwasserstoffe ermöglichten es, das Hydrierungsprodukt teilweise in Cycloheptan und Norcaran zu trennen. Das Ergebnis einer dreimaligen fraktionierten Destillation von 3 g des Hydrierungsproduktes ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.

Fraktion	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D
110—115°	0,8279	1,4514	31,28
117—118°	0,8107	1,4479	32,34

Wie aus den Zahlen ersichtlich, gelingt es, das Cycloheptan in nahezu reiner Form abzutrennen. Aber auch die bei der Fraktion vom Siedepunkt 110° bis 115° erhaltenen Zahlen lassen eine weitgehende Annäherung an die für das Norcaran angegebenen Werte erkennen. Das vorliegende Ergebnis wurde auf folgendem Wege noch weiter bestätigt.

Es ist bekannt, daß der *Norcaradiencarbonsäureester* beim Erhitzen auf 160° in *Cycloheptatriencarbonsäureester* übergeht ²¹⁾. Es war zu erwarten, daß das *Norcaradien* in ähnlicher Weise in das *Cycloheptatrien* übergehen würde. Daher wurde die bei der Lichtzersetzung der benzolischen Diazomethanolösungen erhaltene Fraktion vom Siedepunkt 113° bis 114° 20 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt. Das erhaltene Produkt besaß folgende physikalischen Eigenschaften:

20) Arthur I. Vogel: Soc. 1938. 1337.

21) E. Buchner: B. 31. 2241 (1898).

Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	n_α^{20}	n_β^{20}	$n_\beta - n_\alpha$
115,5–116°	0,8876	1,5241	1,5167	1,5356	0,0189

M_D		M_α		M_β		$M_\beta - M_\alpha$	
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
30,92	31,76	30,69	31,39	31,46	32,25	0,77	0,86

Bei einer quantitativ durchgeführten Hydrierung wurde das Vorliegen von drei Doppelbindungen festgestellt. Danach kann kein Zweifel bestehen, daß in dem erhaltenen Produkt reines Cycloheptatrien vorliegt. Zur weiteren Bestätigung dieser Ergebnisse wurde das erhaltene Cycloheptatrien durch Hydrierung in *Cycloheptan* übergeführt und dessen physikalische Eigenschaften bestimmt.

Folgende Tabelle stellt die gefundenen Werte den in der Literatur angegebenen gegenüber:

	Gemessene Werte	Literaturangaben ²⁰⁾	Berechnete Werte
Sdp.	117,5°	116,5–118,5°	
d_4^{20}	0,8098	0,8098	
n_D^{20}	1,4458	1,44355	
n_α^{20}	1,44255	1,4409	
n_β^{20}	1,45077	1,44906	
$n_\beta - n_\alpha$	0,00822	0,00816	
M_D	32,29	32,08	32,32
M_α	32,09	32,01	32,18
M_β	32,61	32,53	32,68
$M_\beta - M_\alpha$	0,52	0,52	0,49

Schließlich wurde das durch Erhitzen erhaltene Cycloheptatrien durch das bereits von *E. P. Kohler* beschriebene Addukt an Maleinsäureanhydrid identifiziert¹⁸⁾.

Ich fand für diese Verbindung den Schmelzpunkt 93° bis 98°, und nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff den Schmelzpunkt 102° bis 105°. *E. P. Kohler* gibt die Schmelzpunkte 93° bis 98°, und 102° bis 104° an.

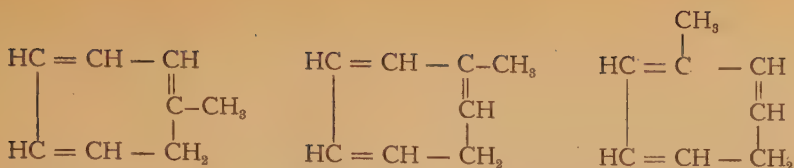
Zum weiteren Nachweis, daß in dem aus Benzol und Diazomethan erhaltenen Kohlenwasserstoff Norcaradien enthalten ist, wurde versucht dasselbe zu *cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure* abzubauen. Infolge des hohen Gehaltes an Cycloheptatrien verlief die Ozonisierung der Fraktion vom Siedepunkt 113° bis 114° sehr wenig glatt. Es entstanden größtenteils harzige Substanzen, wahrscheinlich Polymerisationsprodukte von Glyoxal. Bei der Weiteroxydation des erhaltenen Ozonids mit Silberoxyd in alkalischer Lösung, nach einem Vorschlage von *Friedrich Asinger*²²⁾ ließen sich kristallisierte saure Produkte erhalten, die allerdings zum größten Teil aus Oxalsäure bestanden. Zum Zwecke der Zerstörung der Oxalsäure und zur Abtrennung der *cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure* wurde das Oxydationsprodukt mit überschüssigem Acetylchlorid erwärmt. Hierbei wird, wie ich mich mit reiner Oxalsäure überzeugte, diese letzte total zerstört. Der dann verbleibende Rückstand wurde einer Vakuumsublimation unterworfen und ergab, wenn auch sehr geringe Mengen des erwarteten *cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäureanhydrids* vom Schmelzpunkt 56,5° bis 57°. Dasselbe wurde durch die Analyse und die Überführung in die *cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure* durch Erhitzen im Einschmelzrohr, nach den Angaben von *F. Fichter* und *H. Spiegelberg* identifiziert²³⁾. Für die Säure selbst, von der eine Analyse und eine Äquivalentgewichtsbestimmung ausgeführt wurde, wurde nach Umkristallisation aus Wasser, der Schmelzpunkt 137° gefunden. In der Literatur wird für die Säure der Schmelzpunkt 137°, für das Anhydrid der Schmelzpunkt 57° angegeben²³⁾.

Damit ist also nachgewiesen, daß bei der Lichtzersetzung der Benzol-Diazomethanolösungen ein Gemisch von Cycloheptatrien und Norcaradien entsteht, wobei es allerdings nicht ausgeschlossen ist, daß das Cycloheptatrien erst sekundär bei der lange dauernden Destillation aus dem Norcaradien hervorgeht. Toluol, das ursprünglich erwartet wurde, bildet sich bei der Lichtzersetzung von Diazomethan in Benzollösung nicht.

Die Einwirkung von Diazomethan auf Toluol verläuft derjenigen auf Benzol analog. Auch die Geschwindigkeit der Zersetzung ist in den beiden Lösungsmitteln ungefähr die gleiche. Die ursprüngliche Erwartung, daß das Toluol in der Seitenkette methyliert würde, unter Bildung von Äthylbenzol, hat sich als nicht richtig erwiesen. Als einziges Reaktionsprodukt erhielt ich ein Gemisch verschiedener *Methylcycloheptatriene*, für die die drei folgende Formeln zur Auswahl stehen:

22) *Friedrich Asinger*: B. 75. 656 (1942).

23) *M. Conrad* und *M. Guthzeit*: B. 17. 1187 (1884); *M. Guthzeit*: A. 256. 195 (1890); *E. Buchner*: B. 23. 705 (1890). A. 284. 216 (1895); *P. E. Verkade*: Rec. Trav. Chim. 41. 214 (1922); *F. Fichter* und *H. Spiegelberg*: Helv. 12. 1153 (1929).



Für dieses Methylcycloheptatriengemisch habe ich folgende Daten ermittelt:

Elementaranalyse:

Methylcycloheptatriengemisch: C 90,40	H 9,65
Berechnet für C ₈ H ₁₀ C 90,56	H 9,44

Physikalische Konstanten:

Sdp.		d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	n _α ²⁰	n _β ²⁰	n _β ¹ - n _α	
130—139°		0,8754	1,5092	1,5044	1,5222	0,0178	

M _D		M _α		M _β		M _β - M _α	
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
35,54	36,19	35,28	35,90	36,12	36,97	0,84	1,07

Ein Methylcycloheptatrien ist bis jetzt nicht bekannt geworden, so daß hier keine direkte Vergleichsmöglichkeit gegeben ist.

Bei der katalytischen Hydrierung werden sechs Wasserstoffatome aufgenommen, ein Beweis dafür, daß ein Norcaradienderivat in dem Kohlenwasserstoffgemisch nicht in nennenswerter Menge vorhanden ist. Dieser von dem in Benzol durchgeführten Versuch abweichender Befund, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich das sicherlich zuerst bildende Methylnorcaradien im Verlaufe der Abdestillation des Toluols infolge der hohen Siedetemperatur in das Methylcycloheptatrien umgewandelt hat. Das bei der katalytischen Hydrierung des Methylcycloheptatriengemisches entstehende *Methylcycloheptan*, ist bereits von *L. Ruzicka* und *C.F. Seidel* beschrieben²⁴⁾. Ich stelle die von mir an dem Hydrierungsprodukt beobachteten Daten den in der Literatur mitgeteilten Werten in der folgenden Tabelle einander gegenüber:

Substanz	Sdp.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
Durch Hydrierung erhaltenen Kohlenwasserstoff;	133,5—135,5°	0,8061	1,4412
Methylcycloheptan ²⁴⁾ :	133—135°	0,8052	1,4420

24) *L. Ruzicka* und *C.F. Seidel*: *Helv.* 19, 429 (1936).

Substanz	M _D		% C		% H	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Ber.
Hydrierungs- produkt:	36,94	38,75	85,72	85,44	14,28	14,21
Methylcy- heptan ²⁴):	36,94	36,84				

Danach kann kein Zweifel bestehen, daß der von mir durch katalytische Hydrierung erhaltene Kohlenwasserstoff reines Methylcycloheptan darstellt. Von einer Trennung des ursprünglichen Methylcycloheptatriengemisches, und einer Feststellung der Lage der Doppelbindungen, habe ich Abstand genommen, da eine Aussicht auf eine erfolgreiche Durchführung dieser Versuche zu gering ist. Ein Versuch, ein kristallisiertes Addukt der Methylcycloheptatriene mit Maleinsäureanhydrid zu gewinnen, führte nicht zum Erfolg.

Schließlich habe ich auch die Einwirkung von Diazomethan auf *Chlorbenzol* im Sonnenlicht untersucht. Ein nennenswerter Unterschied in der Geschwindigkeit der Diazomethanzersetzung gegenüber den in Benzol und Toluol durchgeführten Versuchen, scheint nicht zu bestehen. Dagegen scheinen die Mengen der entstehenden basischen Produkte größer zu sein, was vielleicht auch damit zusammenhängen kann, daß die Belichtung bei den in Chlorbenzol durchgeführten Versuchen verhältnismäßig schlecht war.

Durch fraktionierte Destillation des Belichtungsproduktes, konnte eine Fraktion vom Siedepunkt 164° bis 168° abgetrennt werden, welche den typischen lauchartigen Geruch der Cycloheptatriene besaß.

Die folgenden Angaben über die physikalischen Eigenschaften dieser Fraktion und deren Zusammensetzung, lassen erkennen, daß ein *Chlorcycloheptatrien* bzw. ein Gemisch von Chlorcycloheptatrienen vorliegt:

Elementaranalyse:

C		H		Cl	
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
66,40	66,58	5,60	5,8	28,0	27,65

Physikalische Konstanten:

Sdp.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	M _D	
			Ber.	Gef.
164—168°	1,096	1,53797	35,53	36,09

Die katalytische Hydrierung des Chlorcycloheptatriengemisches verlief nicht so einfach wie das bei der Hydrierung des Cycloheptatriens und des Methylcycloheptatriens der Fall war, da bei der Hydrierung das Chlor mehr oder weniger weitgehend eliminiert wurde. Das nach dem Verbrauch von sechs Wasserstoffatomen erhaltene Produkt erwies sich noch als ungesättigt und besaß einen erheblich niedrigeren Chlorgehalt als das Ausgangsprodukt (9,4%). Da es aussichtslos erschien, auf diese Weise zu reinem Chlorcycloheptan zu kommen, wurde die katalytische Hydrierung nach einem Vorschlage von *K. W. Rosemund* und *F. Zetzsche* in alkoholisch-alkalischer Lösung weitergeführt, bis das gesamte Chlor herausreduziert war²⁵). Der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff zeigt die Zusammensetzung und Eigenschaften des Cycloheptans, wie folgende Zusammensetzung erkennen läßt.

Substanz	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	
				Ber.	Gef.
Hydrierungsprodukt:	116°–118°	0,81089	1,4462	32,32	32,25
Cycloheptan:	116,5–118,5°	0,8098	1,4435	32,32	32,08

	C		H		Cl
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
Hydrierungsprodukt:	85,63	85,6	14,37	14,5	kein

Die vorstehend beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Diazomethan auf Benzol, Toluol und Chlorbenzol im Sonnenlicht zeigen, daß die auf Grund der bisherigen Untersuchungen von *H. Meerwein* geäußerte Ansicht, daß auf diesem Wege eine Methylierung sämtlicher RH-Verbindungen erreicht werden kann, nicht richtig ist. Die Dinge liegen vielmehr so, daß das Diazomethan durch das Licht aktiviert wird und dann mit denjenigen Atomgruppen des Lösungsmittelmoleküls reagiert, die gegenüber Diazomethan am reaktionsfähigsten sind. Das ist bei den aromatischen Verbindungen nicht die CH-Gruppe des Benzolkerns und auch nicht diejenige der Seitenkette, sondern die aromatische Doppelbindung, an die sich die aus Diazomethan durch Stickstoffabspaltung entstehende CH_2 -Gruppe addiert. Die Umwandlung der so zuerst entstehenden Norcaradienderivate in Cycloheptatriene, dürfte erst ein sekundärer Prozeß sein. Wahrscheinlich wird es möglich sein, durch Abdestillieren der Lösungsmittel bei niedriger Temperatur unter vermindertem Druck die zu-

25) *K. W. Rosemund* und *F. Zetzsche*: B. 51, 578 (1918).

nächst entstehenden Norcaradiene zu fassen und so zu einer allgemeinen Synthese dieser in mancher Hinsicht interessanten Klasse von Verbindungen zu kommen. Ob der geschilderte Reaktionsverlauf für alle aromatischen Verbindungen gilt, oder ob ähnlich wie bei dem Diazoessigester, bei den polymethylierten Kohlenwasserstoffen daneben oder ausschließlich eine Methylierung der Seitenkette erfolgt, müssen weitere Untersuchungen ergeben.

Experimenteller Teil.

1. Herstellung der Diazomethanlösungen.

a) Darstellung des Nitrosomethylharnstoffs²⁶⁾

Die Lösung von 100 g Monomethylammoniumchlorhydrat und 150 g Kaliumcyanat in 600 ccm Wasser, wird $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf 60° bis 80° erhitzt. Dann kocht man kurz auf, filtriert und kühlt die Lösung auf 0°. Eine vorher bereitete, ebenfalls gekühlte Lösung von 100 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser, wird nun zu der Lösung des entstandenen Methylharnstoffs hinzugefügt; zu der Mischung läßt man unter mechanischer Rührung und Eiskühlung 500 ccm kalter 25%iger Schwefelsäure zutropfen. Die Geschwindigkeit des Zutropfens darf nicht so groß sein, daß dabei nitrose Dämpfe entstehen. Die in kristallinen Flocken sich ausscheidende Nitrosoverbindung, wird nach beendeter Operation abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid aus etwas mehr als der doppelten Menge Methylalkohol umkristallisiert. Man bekommt hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 124°. Ausbeute rd. 100 g.

Den Nitrosomethylharnstoff bewahrt man am besten in braunen Flaschen und in der Kälte auf. Bei Temperaturen oberhalb + 20°, kann plötzliche Zersetzung erfolgen (Bildung von Methylisocyanat). Unterhalb 20° verläuft die Zersetzung, obwohl viel langsamer, doch noch merklich; dabei entsteht N-Trimethylcyanursäure²⁷⁾. Mir ist es mehrmals passiert, daß im Eisschrank die Stöpsel von den Flaschen geflogen sind. Ältere Präparate reinigt man am besten wieder durch Umkristallisieren aus Methylalkohol.

Es ist zu raten, mit Nitrosomethylharnstoff vorsichtig umzugehen. Besonders in alkoholischer Lösung, greift es die Haut stark an. Beim Platzen eines Kolbens mit methylalkoholischer Lösung von Nitrosomethylharnstoff, ist mir die Lösung über die Hände geflossen. Nach ein paar Tagen bildeten sich, besonders zwischen den Fingern, Bläschen, die sich schnell über die ganzen Hände verbreiteten und eine ärztliche Behandlung erforderlich machen. Der Heilprozeß verlief sehr langsam und erst nach über drei Wochen konnte ich meine Arbeit wieder aufnehmen.

26) F. Arndt und J. Amende: Angew. Chem. 43. 444 (1930). 44. 47 (1933); Gattermann-Wieland: Die Praxis des organischen Chemikers.

27) B. Eistert: Die Chemie, 54. 129 (1941).

b) Herstellung der Diazomethanlösungen

1. Reinigung der Lösungsmittel

Benzol und Toluol wurden vier Stunden mit reiner konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt. (Auf 2 l Benzol bzw. Toluol 200 ccm konzentrierte Schwefelsäure.) Im Scheidetrichter wurde die dunkle Schwefelsäureschicht abgetrennt. Man wiederholt die Operation bis die Schwefelsäureschicht farblos bleibt. Die benzolische bzw. toluolische Schicht wurde mehrmals mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgeschüttelt, über geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und schließlich über Natrium destilliert. Das Chlorbenzol wurde mehrmals über eine 1 m hohe, mit Rachigringen gefüllte Kolonne destilliert und die konstant bei 130° übergehende Fraktion benutzt.

2. Herstellung der Diazomethanlösungen²⁸⁾

In einer 4 l fassenden Woulffischen Flasche, die mit Thermometer, kräftigem Rührer und Pulvertrichter versehen ist, bringt man 300 ccm 40% Kalilauge und 3 l Lösungsmittel. Unter kräftigem Rühren trägt man im Laufe von 2 Stunden in kleinen Anteilen 150 g Nitrosomethylharnstoff in die auf 0° bis -5° gekühlte Lauge ein. (Bei Benzol kann man wegen seines hohen Schmelzpunktes nicht so tief kühlen.) Trägt man in kürzerer Zeit ein, so sinkt die Ausbeute beträchtlich. Auch ein längeres in Berührung-bleiben von Lösung und Kalilauge, verschlechtert die Ausbeute. Dann dekantiert man die Lösung vorsichtig, den Rest trennt man am besten in einem Scheidetrichter ab und läßt sie mindestens 2 Stunden über Ätzkali in Pastillenform trocknen.

3. Gehaltsbestimmung der Diazomethanlösungen²⁹⁾

5 ccm der Diazomethanlösung läßt man aus einer Mikrobürette in eine Lösung von 0,610 g reiner Benzoesäure in absolutem Äther einfließen. Sie muß gegenüber dem Diazomethan im Überschuß sein, was man daran erkennt, daß bis zum Schluß der Zugabe Stickstoffentwicklung eintritt und die Lösung farblos bleibt. Die übriggebliebene Benzoesäure wird, nach Zufügen von Wasser mit n/10 Natronlauge zurücktitriert. Indikator: Phenolphthalein. Fehlergrenze 2-3%.

Die 0,610 g Benzoesäure stimmen genau überein mit 5 ccm n/1 Diazomethanlösung. Man kann also die Normalität der Lösung direkt auf der Bürette ablesen.

II. Einwirkung des Lichts auf eine Lösung von Diazomethan in Benzol.

Die Belichtung erfolgte in einem mit Kühlwasser berieselten Vierliterkolben, der mit 3 l Benzol und 36,1 g Diazomethan beschickt

28) E. A. Werner: Soc. 115. 1098 (1919).

29) Marschall und Acree: B. 43. 2324 (1930).

wurde. Ein Ersatz des Glaskolbens durch einen Quarzkolben, hat bei den Untersuchungen von *H. Meerwein*, *H. Werner* und *H. Rathjen* über die Zersetzung ätherischer Diazomethanolösungen keinen erkennbaren Vorteil ergeben¹¹⁾. Das aus dem Belichtungskolben entweichende Gas, passierte zunächst eine mit Äther beschickte mit Äther-Kohlensäure gekühlte Vorlage und hierauf eine mit einer gemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche. Nach Beendigung des Versuchs, wurde der Äther in der Tiefkühlvorlage und die Schwefelsäure in der Waschflasche titriert und so die Menge an mitgerissenem, nicht in Reaktion getretenem Diazomethan ermittelt (2,1 g). Das aus der Waschflasche austretende Gas, gelangt über einen Dreiwegehahn zum Auffanggasometer. Die dritte Bohrung des Dreiwegehahns ist mit einem offenen, mit Quecksilber gefüllten Manometer verbunden, wodurch dauernd der in der Apparatur herrschende Druck abgelesen werden kann. Die Geschwindigkeit des aus dem Gasometer ausfließenden Wassers, ergibt ein Maß für den Verlauf der Zersetzung. Diese läßt im Verlaufe des Versuchs allmählich nach. Durch zwischengeschaltete Glasspiralen wird die Starrheit der Apparatur gemildert. Zur Belichtung wurde Sonnenlicht verwendet. Die Farbtintensität der Diazomethanolösung nimmt im Verlaufe der Zersetzung zunächst nur unmerklich ab; erst gegen Schluß des Versuchs tritt dann innerhalb weniger Stunden die Entfärbung ein. Die Belichtungszeit, die ein Versuch bis zur vollständigen Entfärbung der Diazomethanolösung erfordert, ist je nach den Wetterverhältnissen sehr verschieden. Im Sommer, bei normaler Sonnenscheindauer, sind etwa 3 bis 4 Tage erforderlich. Die Intensität der Sonnenbestrahlung ist von Anfang Mai bis Ende September ausreichend. Während der Belichtung wurde die Temperatur der Diazomethanolösungen unter 15° gehalten.

Es schieden sich, im Gegensatz zu den ätherischen Diazomethanolösungen nur minimale Mengen Polymethylen ab.

Aufgefangen wurden 18,2 l Gas bei 18,5° und 738 mm, d. i. umgerechnet auf 0° und 760 mm, 16,6 l Gas, (berechnet für den Stickstoffgehalt des Diazomethans 18,1 l), mit einem Äthylengehalt von 0,2% (= 31 ccm Äthylen = 0,04 g). Dies entspricht einer Umsetzung von nur 0,3% des Diazomethans in Äthylen und Stickstoff, nach der Gleichung:



Die Gasanalyse:

Die gesamte Gasmenge wurde nach dem Waschen mit 50%iger Kalilauge und Trocknen durch zwei U-Röhren mit Ätzkali und durch einen Phosphorpentoxydturm, mit flüssiger Luft kondensiert, um die Hauptmenge des Stickstoffs zu entfernen. Der kondensierte Anteil wurde erneut in einen Gasometer hineinverdampft und analysiert. Die Ge-

schwindigkeit des Gasstroms beim Kondensieren war ungefähr 10 l pro Stunde. Erhalten wurden 725 ccm Gas bei 18,5° und 738 mm. Umgerechnet auf Normalvolumen 660 ccm Gas.

Bestimmung des Äthylengehaltes:

Man füllt die Gasbürette mit gesättigter Natriumsulfatlösung, mißt etwa 50 ccm des zu analysierenden Gases genau ab und führt es nach Temperatenausgleich in eine Hempelpipette mit Bromwasser über. Man schüttelt 10 Min. und führt dann das Gas zurück in die Bürette. Um die mitgerissenen Bromdämpfe zu entfernen, schüttelt man das Gas noch kurz in einer Pipette mit 50%iger Kalilauge. Nach Zurückführung in die Bürette, liest man, wieder nach Temperatenausgleich, die Kontraktion ab. Man wiederholt diese Operation bis die Kontraktion konstant bleibt.

Abgemessene Gasmenge in ccm	51,4	48,1	49,6	47,0	
Kontraktion in ccm	2,4	2,3	2,3	2,2	Mittelwert:
Äthylengehalt in %:	4,67	4,78	4,64	4,86	4,69

4,69% von 660 ccm ist 31 ccm Äthylen = 0,04 g; 31 ccm auf 16,6 l ist 0,2 % Äthylen.

Aufarbeitung der belichteten Lösung

Nach der Zersetzung wurde der größte Teil des Benzols unter Verwendung einer 1 m hohen, mit Rachigringen gefüllten Kolonne mit Hahnschem Aufsatz, der mit einer konzentrierten benzolischen Benzoesäurelösung gefüllt war, abdestilliert. Der Rückstand der Destillation wurde mit 2/n Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgewaschen, über geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und mit einer Widmerkolonne fraktioniert. Die Fraktion vom Siedepunkt 110° bis 112° wurde auf Toluol untersucht. Zu diesem Zwecke wurde sie mit Kaliumpermanganat nach *F. Ullmann* und *J. Bex Uzbachian oxydiert*¹⁴⁾. Um die Brauchbarkeit dieser Methode auszuprobieren, wurde ein Versuch mit reinem Toluol angestellt: 10 g Toluol werden in einem 3-l-dreihalsigen Kolben, der mit Rührer mit Quecksilberschluß, Rückflußkühler und Thermometer versehen ist, mit 1,5 l Wasser auf 95°, bei kräftigem Rühren, erhitzt. Allmählich werden bei dieser Temperatur 34,5 g Kaliumpermanganat eingetragen. Dasselbe wird im Anfang rasch, später langsam verbraucht, während sich Mangandioxyd abscheidet. Nach etwa 8 bis 10 Stunden ist die Lösung entfärbt. Man destilliert dann das unverbrauchte Toluol ab (ungefähr 1 g), gießt nach dem Absetzen des Braunsteins die klare Flüssigkeit durch ein Saugfilter ab, kocht das zurückbleibende Mangandioxyd zweimal mit je 200 ccm Wasser aus, und saugt dasselbe schließlich ab. Mittels Salz- oder Schwefelsäure

wird die Benzoessäure aus dem Filtrat ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Schmelzpunkt 122° . Ausbeute 10 g (87% der Theorie).

Auf die gleiche Weise wurden 6 g der Fraktion vom Siedepunkt 110° bis 112° behandelt. Das Kaliumpermanganat wird sehr viel schneller als bei dem mit reinem Toluol durchgeführten Probeversuch verbraucht. Es wurde keine Spur Benzoessäure aufgefunden.

Hauptversuch

Das Auffangen der Gase erfolgte nur bei den ersten Versuchen. Bei späteren Belichtungen wurde der mit Wasser berieselte, mit der Diazomethanolösung beschickte Glaskolben mit einem Calciumchloridrohr verschlossen und dem Sonnenlicht ausgesetzt.

Insgesamt wurden etwa 124 g Diazomethan in vier Einzelversuchen zersetzt. Nach jeder Zersetzung wurde der größte Anteil des Benzols, unter Verwendung einer Widmerkolonne mit evakuiertem Mantel und kaltem Finger, im Stickstoffstrom abdestilliert und für die nächste Zersetzung wieder verwendet. Dabei wurde festgestellt, daß die Lichtzersetzung von Lösungen, die mit diesem schon verwendeten und abdestillierten Benzol angesetzt waren, erheblich langsamer verliefen als die mit frischem Benzol. Es stellte sich heraus, daß sich während der Zersetzung stickstoffhaltige Substanzen bilden, die z. T. mit dem Benzol überdestillieren und die Lichtzersetzung negativ katalysieren. Durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, konnten die basischen Bestandteile entfernt werden. In dem so regenerierten Benzol, verlief die Lichtzersetzung mit der gleichen Geschwindigkeit wie in reinem Benzol. Der größte Teil der entstandenen basischen Produkte bleibt in dem Rückstand und mußte, da sie die weitere Aufarbeitung stark stören, entfernt werden. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen basischen Produkten um Pyrazolinverbindungen, die sich durch Umsetzung des Diazomethans mit Äthylen bilden. Darauf deutet die geringe Menge Äthylen hin, die in den entweichenden Gasen gefunden wurde und die hinter der Theorie erheblich zurückbleibende Stickstoffmenge. Eine Entfernung dieser stickstoffhaltigen Produkte durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, erwies sich angesichts der geringen Basizität dieser Verbindungen als nicht durchführbar. Dagegen zeigte es sich, daß beim Auflösen von festem Quecksilberchlorid unlösliche Quecksilberchloridverbindungen entstehen, die sich durch Filtration abtrennen lassen. Zu diesem Zwecke wurde der bei der Lichtzersetzung von rd. 30 g Diazomethan verbleibende Rückstand mit 10 g Quecksilberchlorid versetzt und einen Tag auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Diese Operation wurde 3- bis 4mal wiederholt. Von dem Niederschlag wurde abfiltriert und die Benzolösung mehrmals bis zur Chlorionenfrieheit des Waschwassers mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über geschmolzenem

Calciumchlorid, wurde die benzolische Lösung von noch vorhandenem Benzol befreit und die höher als 81° siedenden Bestandteile ohne Kolonne weiterdestilliert; dabei wurde eine Fraktion vom Siedepunkt 81° bis 117° aufgefangen. Es hinterblieb ein schwarzer, sich fettig anführender Rückstand, der sich nicht mehr destillieren ließ und der nicht weiter untersucht wurde.

Es zeigte sich, daß die Ausbeute an der Fraktion vom Siedepunkt 81° bis 117° stark vom Sonnenlicht abhängig ist. Bei einer glatt verlaufenden Umsetzung bei dauerndem starken Sonnenschein, wurden aus 29 g Diazomethan 69 g dieser Fraktion erhalten. Bei Belichtungsversuchen, die z. T. bei trübem Wetter durchgeführt wurden oder wegen schlechten Wetters unterbrochen werden mußten, erhielt ich aus 70 g Diazomethan nur 85 g der Fraktion vom Siedepunkt 81° bis 117°; gleichzeitig setzte sich in dem Belichtungskolben ein brauner Niederschlag ab, der sich als stickstoffhaltig erwies und wahrscheinlich durch Polymerisation der pyrazolinartigen basischen Verbindungen entstanden war. Von einer weiteren Untersuchung dieser basischen Substanzen wurde abgesehen.

Die aus vier Versuchen stammenden vereinigten Fraktionen vom Siedepunkt 81° bis 117° wurden, da sie sich noch immer als stickstoffhaltig erwiesen, erneut vier Tage mit je 10 g Quecksilberchlorid geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser, Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium, erhielt ich 181 g einer stickstofffreien Fraktion vom Siedepunkt 81° bis 117°, die einer mehrfachen fraktionierten Destillation im Stickstoffstrom, unter Verwendung einer mit evakuiertem Mantel und Rücklaufkühlung versehenen Widmerkolonne unterworfen wurde.

Nach sechsmaliger Fraktionierung erhielt ich folgende Fraktionen:

Bis 80° reines Benzol	96,5 g
Von 81° bis 112° eine Mittelfraktion	20,0 g
Von 113° bis 114°	56,5 g
und einen nicht destillierbaren Rückstand von 2,6 g.	

Untersuchung der Fraktion vom Siedepunkt 113 bis 114°

Die Fraktion bildet eine leicht bewegliche farblose lauchartig riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft allmählich gelb färbt. In zugeschmolzenen Gefäßen tritt eine allmähliche Färbung auf, die wahrscheinlich auf minimale Mengen stickstoffhaltiger Bestandteile zurückzuführen ist. Kaliumpermanganat- und Bromlösungen werden momentan entfärbt. Spuren färben konzentrierte Schwefelsäure rot, während reines Cycloheptatrien nur eine Gelbfärbung bewirkt³⁰⁾.

30) *Buchner*: B. 30, 634 (1897). 34, 988 (1901).

Elementaranalyse:

28,75 mg	Sbst.:	96,12 mg	CO ₂ ,	22,12 mg	H ₂ O.
22,42 mg	Sbst.:	75,09 mg	CO ₂ ,	17,44 mg	H ₂ O.
C ₇ H ₈	Ber.	C 91,25		H 8,75	
	Gef.	C 91,45	91,31	H 8,57	8,64

Physikalische Eigenschaften:

Die gefundenen physikalischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle denjenigen des Toluols und des Cycloheptatriens entgegengestellt.

	Fraktion 113—114°	Cyclohepta- trien ³¹⁾	Toluol ³²⁾	Berechnete Werte
Sdp.	113—114°	115,5°	110,8°	
d ₄ ²⁰	0,8875	0,8876	0,8656	
n _D ²⁰	1,5170	1,5242	1,4962	
n _α ²⁰	1,5130	1,5175	1,4911	
n _β ²⁰	1,5318	1,5369	1,5070	
n _β —n _α	0,0188	0,0194	0,0159	
M _D	31,40	31,78	31,14	30,92
M _α	31,20	31,20	30,83	30,69
M _β	32,16	32,17	31,67	31,46
M _β —M _α	0,96	0,97	0,84	0,77

Oxydation der Fraktion 113 bis 114° nach G. Merling ¹⁶⁾

Wie G. Merling festgestellt hat, liefert das Cycloheptatrien bei der Oxydation mit Chromsäure ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzoesäure. Genau den Angaben von G. Merling folgend, habe ich eine Oxydation der Fraktion vom Siedepunkt 113° bis 114° ausgeführt:

1 g der Fraktion vom Siedepunkt 113° bis 114°, 3,2 g Kaliumbichromat, 5 g Schwefelsäure in 20 ccm Wasser werden 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Der grünen, intensiv nach Benzaldehyd riechenden Lösung, entzieht Äther ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzoesäure. Nach Abdampfen des Äthers, übersättigt man den Rückstand mit Sodalösung und destilliert mit Dampf. Der so erhaltene Benzaldehyd wurde mit Phenylhydrazin in das Phenylhydrazon über-

31) Loc. cit. Theor. Teil S. 8.

32) Brühl: A. 200. 189 (1879).

geführt. Aus der wässerig alkalischen Lösung wurde mittels Salzsäure die Benzoesäure gefällt. Ich erhielt 0,8 g des Phenylhydrazons des Benzaldehyds, mit einem Schmelzpunkt von $155,5^{\circ}$ und einem Mischschmelzpunkt von 155° , und 0,07 g rohe Benzoesäure; diese zeigte nach dem Sublimieren einen Schmelzpunkt von 122° und einen Mischschmelzpunkt von 122° .

Katalytische Hydrierung der Fraktion 113 bis 114°

1. Mikrohydrierung

Die katalytische Mikrohydrierung wurde in einer Spezialapparatur durchgeführt. Eine 50 ccm fassende Bürette, die in 0,1 ccm eingeteilt ist, ist mittels eines Gummischlauches mit einer Niveaubirne verbunden und mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt.



Das obere Ende der Bürette ist über einen Dreiwegehahn mit dem eigentlichen Hydriergefäß von nebenstehender Form verbunden. In das kleinere Bein A bringt man die genau eingewogene Substanzmenge (20 bis 30 mg in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst) in das größere Bein B, in welchem die eigentliche Hydrierung stattfindet, bringt man den Katalysator (ungefähr 50 mg Platinoxid), suspendiert in

demselben Lösungsmittel. Auch die Sperrflüssigkeit in der Bürette ist dieselbe wie das Lösungsmittel, um beim Ablesen des verbrauchten Wasserstoffvolumens die Dampfspannung dieser Flüssigkeit in Rechnung ziehen zu können. Die dritte Bohrung des Dreiweghahns



ist mit einem Spezialhahn von nebenstehender Form verbunden. Dieser Hahn ermöglicht es, die Apparatur abwechselnd mit einer gut ziehenden Vakuumpumpe und einem Wasserstoffentwicklungsapparat zu verbinden. Der Wasserstoff muß rein sein. Er wird in einem mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure gefüllten Kippschen Apparat erzeugt und mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung und Bleiazetatlösung gewaschen. Wenn man sich davon überzeugt hat, daß die Apparatur dicht

ist, füllt man sie mit Wasserstoff, das Hydrierungsgefäß durch mehrmaliges Evakuieren und Nachsaugen von Wasserstoff, die Bürette durch Heben und Senken der Niveaubirne. Nach Art der Warburgschen Anordnung bei gaskinetischen Untersuchungen ist die ganze Apparatur auf einem Schüttelrahmen montiert. Die Wasserstoffbürette wird samt dem Hydrierungskolben geschüttelt. Man hydriert jetzt erst den Katalysator konstant und liest den Nullpunkt auf der Bürette ab. Durch geschicktes Umkippen bringt man nun Substanz und Katalysator zu-

sammen, spült noch ein paar Mal nach und ohne die Apparatur zu öffnen, hydriert man jetzt die zu untersuchende Substanz, bis das verbrauchte Volumen konstant bleibt. Dann liest man ab und rechnet auf Normalvolumen um. Man achte darauf, daß die Temperatur während der Hydrierung möglichst konstant bleibt.

1. Dauer der Hydrierung: a) Katalysator 1,5 Stunden
b) Substanz 3,5 Stunden.

Lösungsmittel: Äthanol. $t^0 = 16^0$ $p = 717,5$ mm.

Substanzeinwage: 25,65 mg Vol. H_2 aufgenommen 16,7 ccm.

Vol. H_2 umgerechnet auf 0^0 und 760 mm 14,9 ccm.

Vol. H_2 berechnet für C_7H_8 : 6,24 ccm pro Doppelbindung.

Anzahl der Doppelbindungen: 2,38.

2. Dauer der Hydrierung: a) Katalysator 1,5 Stunden,
b) Substanz 3 Stunden.

Lösungsmittel: Eisessig. $t^0 = 15,5^0$ $p = 735$ mm.

Substanzeinwage: 18,30 mg Vol. H_2 aufgenommen 12,9 ccm.

Vol. H_2 umgerechnet auf 0^0 und 760 mm 11,8 ccm.

Vol. H_2 berechnet für C_7H_8 : 4,88 ccm pro Doppelbindung.

Anzahl der Doppelbindungen: 2,41.

2. Präparative Hydrierung und Untersuchung des hydrierten Produktes

Die präparative Hydrierung wurde in einer ähnlichen Apparatur wie die Mikrohydrierung durchgeführt. Nur wurde ein größeres Hydrierungsgefäß benutzt und die Bürette durch einen umgekehrten 4-l-Maßzylinder, der mit einer Niveauflasche verbunden war, ersetzt. Als Katalysator wurden 100 mg Platinoxid verwendet.

- Dauer der Hydrierung: a) Katalysator 2,5 Stunden,
b) Substanz 5,5 Stunden.

Lösungsmittel: Eisessig. $t^0 = 23^0$ $p = 736$ mm.

Substanzeinwage: 6,5 g Vol. H_2 aufgenommen 4210 ccm.

Vol. H_2 umgerechnet auf 0^0 und 760 mm 3760 ccm.

Vol. H_2 berechnet für C_7H_8 : 1580 pro Doppelbindung.

Dies stimmt überein mit 2,38 Doppelbindungen.

Nach Beendigung der Hydrierung wurde der Katalysator abgesaugt, das hydrierte Produkt mit Wasser ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser ausgewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destilliert. Ausbeute 5,9 g. Es entfärbte keine Kaliumpermanganat- und Bromlösungen mehr und färbte sich an der Luft nicht mehr gelb. Der Geruch war benzinartig.

Elementaranalyse:

21,08 mg Sbst.:	67,02 mg CO_2 ,	25,11 mg H_2O .
18,04 mg Sbst.:	57,32 mg CO_2 ,	21,62 mg H_2O .
C_7H_{12} (Norcaran)	Ber. C 87,42	H 12,58
C_7H_{14} (Cycloheptan)	Ber. C 85,63	H 14,37
	Gef. C 86,74	H 13,24
	C 86,70	H 13,31

Physikalische Konstanten

Substanz	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	
				Ber.	Gef.
Hydrierungsprodukt:	110–118°	0,8206	1,4491	—	31,66
Cycloheptan ²⁰⁾ :	117–118°	0,8098	1,4435	32,32	32,08
Norcaran ¹⁹⁾ :	110°	0,8391	1,4544	30,82	31,04

Das hydrierte Produkt wurde jetzt dreimal fraktioniert. Aus 3 g Hydrierungsprodukte erhielt ich 1,2 g einer Fraktion vom Siedepunkt 110° bis 115°, und 0,9 g einer Fraktion vom Siedepunkt 117° bis 118°. Die erhaltenen Fraktionen besaßen folgende physikalische Eigenschaften:

Fraktion	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D
110–115°	0,8279	1,4514	31,28
117–118°	0,8107	1,4479	32,34

Überführung der Fraktion 113 bis 114° in reines Cycloheptatrien

Zwei Proben von je 1 g der Fraktion vom Siedepunkt 113° bis 114° wurden, die eine 6 und die andere 20 Stunden lang im Einschmelzrohr in einem elektrischen Bombenofen auf 200° erhitzt. Danach wurden sie wieder durch katalytische Mikrohydrierung auf Doppelbindungen untersucht. Ich erhielt:

1. nach 6 Stunden:

Lösungsmittel: Eisessig. $t^0 = 19^0$ p = 734 mm.

Substanzeinwage: 40,80 mg Vol. H₂ aufgenommen: 31,3 ccm.

Vol. H₂ umgerechnet auf 0° und 760 mm 28,26 ccm.

Vol. H₂ berechnet für C₇H₈: 9,02 ccm pro Doppelbindung.

Anzahl der Doppelbindungen: 2,84.

2. nach 20 Stunden:

Lösungsmittel: Eisessig. $t^0 = 18^0$ p = 728,5 mm.

Substanzeinwage: 36,99 mg Vol. H₂ aufgenommen: 30,1 ccm.

Vol. H₂ umgerechnet auf 0° und 760 mm 27,05 ccm.

Vol. H₂ berechnet für C₇H₈: 9,02 ccm pro Doppelbindung.

Anzahl der Doppelbindungen: 3.

5 g der Fraktion vom Siedepunkt 113° bis 114° wurden 20 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt. Die schwach gelb gewordene Flüssigkeit wurde dann über Natrium destilliert. Sie destillierte bei 115,5° bis 116° und besaß folgende physikalische Eigenschaften:

	Gemessene Werte	Literatur- angaben ⁸¹⁾	Berechnete Werte
Sdp.	115,5—116°	115,5°	
d_4^{20}	0,8876	0,8876	
n_D^{20}	1,5241	1,5243	
n_α^{20}	1,5167	1,5175	
n_β^{20}	1,5356	1,5368	
$n_\beta - n_\alpha$	0,0189	0,0193	
M_D	31,76	31,78	30,92
M_α	31,39	31,20	30,69
M_β	32,25	32,17	31,46
$M_\beta - M_\alpha$	0,86	0,97	0,77

Addukt des Cycloheptatriens an Maleinsäureanhydrid

Nach E. P. Kohler¹⁸⁾

1,5 g Cycloheptatrien vom Siedepunkt 115,5° bis 116° wurden mit einem Überschuß von Maleinsäureanhydrid (2 g) 5 Stunden in gereinigtem und über Natrium destilliertem Xylol unter Rückfluß gekocht. Das Additionsprodukt wurde mit Benzin vom Siedepunkt 70° bis 80° gefällt. Nach einer Stunde wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ich erhielt 2,2 g leicht gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 93° bis 98°. Eine Probe wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 102° bis 105°. *E. P. Kohler* fand die Schmelzpunkte 93° bis 98° und nach dem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff 102° bis 104°.

Elementaranalyse:

	22,14 mg	Sbst.: 55,81 mg	CO ₂ , 10,48 mg	H ₂ O.
	53,01 mg	Sbst.: 55,01 mg	CO ₂ , 9,96 mg	H ₂ O.
C ₁₁ H ₁₀ O ₃	Ber. C 69,4		H 5,27	
	Gef. C 68,61	69,14	H 5,26	5,31

Überführung von Cycloheptatrien in Cycloheptan

8 g der Fraktion vom Siedepunkt 113° bis 114° wurden 20 Stunden lang im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Die schwach gelb gewordene Flüssigkeit wurde über Natrium destilliert. Ich erhielt 7,2 g Desillat vom Siedepunkt 115° bis 116°. Diese wurden katalytisch hydriert.

Lösungsmittel: Eisessig. $t^0 = 18,5^0$ p = 740,5 mm.

Substanzeinwage: 7,2 g Vol. H₂ aufgenommen: 5770 ccm.
 Vol. H₂ umgerechnet auf 0° und 760 mm 5275 ccm.
 Vol. H₂ berechnet für C₇H₈: 1754 ccm pro Doppelbindung.
 Dies stimmt überein mit 3 Doppelbindungen.

Der Katalysator wurde abgesaugt und mit Eisessig nachgewaschen. Das hydrierte Produkt wurde mit Wasser gefällt, abgetrennt, mit Wasser ausgewaschen, und über Natrium destilliert. Ich erhielt 6,7 g einer Flüssigkeit vom Siedepunkt 116° bis 118,5° und von einem benzinartigen Geruch. Die Fraktion 117,5° wurde zur Bestimmung der physikalischen Konstanten getrennt aufgefangen.

Gegenüber Brom- und Kaliumpermanganatlösungen erwies sie sich als vollkommen gesättigt. Sie färbte sich an der Luft auch nach längerem Stehen nicht mehr gelb.

	Gemessene Werte	Literaturangaben ²⁰⁾	Berechnete Werte
Sdp.	117,5°	116,5–118,5°	
d_4^{20}	0,8098	0,8098	
n_D^{20}	1,4458	1,44355	
n_α^{20}	1,44255	1,4409	
n_β^{20}	1,45077	1,44906	
$n_\beta - n_\alpha$	0,00822	0,00816	
M_D	32,29	32,08	32,32
M_α	32,09	32,01	32,18
M_β	32,61	32,53	32,68
$M_\alpha - M_\beta$	0,52	0,52	0,49

Oxydation des Norcaradiens zu cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure

3,1 g ($\frac{1}{30}$ Mol) der Fraktion vom Siedepunkt 113° bis 114° wurden in 50 ccm Chloräthyl gelöst und unter Kühlung mit Kohlensäure-Äther ozonisiert. Nach 6,5 Stunden war die Ozonisierung vollständig, was durch eine hinter das Ozonisierungsgefäß geschaltete Signalfflasche mit Kaliumjodidlösung und Borsäure festgestellt wurde. Das Äthylchlorid wurde bei 25° abdestilliert und das zurückbleibende weiße Ozonid, nach einem Vorschlage von *Friedrich Asinger*²²⁾, mit einer alkalischen Silberoxydsuspension gespalten. Auf 1 Mol Ozonid wurden 5 Mol Natriumhydroxyd und 2,5 Mol Silberoxyd verwendet: d. i. auf

$\frac{1}{30}$ Mol Kohlenwasserstoff 6,6 g Natriumhydroxyd, gelöst in 60 ccm Wasser (10%ige Lösung) und 19,3 g Silberoxyd. Dieses Gemisch von Ozonid und alkalischer Silberoxydsuspension wurde 8 Stunden lang, unter kräftigem Rühren, auf 90° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure mineralsauer gemacht und noch 1 Stunde auf dem Wasserbade weitergerührt. Dann wurde abgesaugt. Sowohl das Filtrat als der feste Rückstand wurden über Nacht mit Äther extrahiert. Die ätherischen Extrakte wurden mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein fester Rückstand von 4,7 g, der zum größten Teil aus Oxalsäure bestand. 79,1 mg verbrauchten bei der Titr. 16,7 ccm n/10 Kaliumpermanganatlösung, was einer Menge von 75,15 mg Oxalsäure entspricht (95%). Zur Zerstörung der Oxalsäure wurde das Oxydationsprodukt mit Acetylchlorid erwärmt. Vorher hatte ich mich davon überzeugt, daß die Oxalsäure beim Erwärmen mit Acetylchlorid vollständig in Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Wasser gespalten wird. Die cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure geht bei der Behandlung mit Acetylchlorid, nach den Angaben von *F. Fichter* und *R. Spiegelberg*²³⁾ in das cis-Cyclopropandicarbonsäureanhydrid über. Nachdem das Gemisch der Oxydationsprodukte 6 Stunden mit Acetylchlorid am Rückflußkühler gekocht war, wurde das Acetylchlorid und das entstandene Acetanhydrid abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird nochmals mit Acetylchlorid behandelt. Der nunmehr verbleibende Rückstand wird im Vakuum an ein durch Kohlensäureschnee gekühlten Reagenzglas, sublimiert. Auf diese Weise erhielt ich 300 mg einer weißen kristallisierten Substanz, die sich durch ihre Eigenschaften und die Elementaranalyse als das erwartete Anhydrid der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure erwies. Schmelzpunkt 56,5° bis 57°. (Literaturangabe 57°²³⁾).

Elementaranalyse:

13,26 mg Sbst.:	26,14 mg CO ₂ ,	4,36 mg H ₂ O.
C ₅ H ₄ O ₃	Ber. C 53,6	H 3,6
	Gef. C 54,0	H 3,6

Das Anhydrid wurde nach den Angaben von *F. Fichter* und *H. Spiegelberg*²³⁾ in die freie Säure übergeführt. Zu diesem Zwecke wurden 0,2 g im Bombenrohr mit 5 ccm Wasser 7 Stunden lang im Schüttelofen auf 140° erhitzt. Die etwas bräunliche Lösung wurde eingedunstet. Die zurückbleibende Säure zeigte nach dem Umkristallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt von 137°. Literaturangabe: 137°²³⁾.

Elementaranalyse und Äquivalentgewichtsbestimmung:

22,46 mg Sbst.:	38,39 mg CO ₂ ,	9,52 mg H ₂ O.
28,8 mg Sbst.	verbrauchten bei der Titration mit n/10 Natronlauge	4,5 ccm.
C ₅ H ₄ O ₄	Ber. C 46,1	H 4,6 Äquivalentgewicht 65.
	Gef. C 46,5	H 4,7 Äquivalentgewicht 64.

III. Einwirkung des Lichts auf eine Lösung von Diazomethan in Toluol.

Die Belichtung erfolgte in derselben Apparatur, und unter analogen Verhältnissen wie beim Benzol. 42 g Diazomethan wurden in 3 l Toluol aufgelöst und im Sonnenlicht zersetzt. Auch hier schieden sich nur minimale Mengen Polymethylen ab. Aufgefangen wurden 23,7 l Gas bei 19,5° und 738 mm d. i. umgerechnet auf 0° und 760 mm 21,5 l Gas (berechnet für den Stickstoffgehalt des Diazomethans 22,4 l) mit einem Äthylengehalt von 0,2% (= 43 ccm Äthylen). Dies entspricht einer Umsetzung von nur 0,4% des Diazomethans in Äthylen und Stickstoff, nach der Gleichung: $2 \text{ CH}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{ N}_2$.

Die Gasanalyse

Die Gasanalyse wurde genau so ausgeführt wie bei der Belichtung der benzolischen Diazomethanolösungen. Nach dem Kondensieren und wieder Verdampfen, erhielt ich 740 ccm Gas bei 19,5° und 738 mm d. i. umgerechnet auf 0° und 760 mm 670 ccm.

Bestimmung des Äthylengehaltes:

Abgemessene Gasmenge in ccm:	48,5	49,0	44,25	Mittelwert: 6,4
Kontraktion in ccm	3,1	3,1	3,1	
Äthylengehalt in %	6,39	6,33	6,33	

6,4% von 670 ccm ist 43 ccm Äthylen = 0,05 g; 43 ccm auf 21,5 l ist 0,2% Äthylen.

Die weiteren Belichtungen wurden wiederum in einem einfachen, mit Chlorcalciumröhrchen verschlossenen Kolben ausgeführt. Insgesamt wurden 89 g Diazomethan in drei Einzelversuchen zersetzt. Nach jeder Zersetzung wurde der größte Teil des Toluols im Stickstoffstrom abdestilliert und das Toluol vor der Wiederverwendung durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt. Der Destillationsrückstand wurde in der beim Benzolversuch beschriebenen Weise durch Behandlung mit Quecksilberchlorid von den basischen Produkten zum größten Teil befreit. Dann wurde das noch vorhandene Toluol sorgfältig über eine Widmerkolonne mit evakuiertem Mantel und kaltem Finger abdestilliert und die oberhalb 112° siedende Fraktion ohne Kolonne weiter destilliert. Es wurde die Fraktion vom Siedepunkt 112° bis 139° aufgefangen. Es hinterblieb wiederum ein schwarzer, vaserinartiger Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde.

Die vereinigten von 112° bis 139° siedenden Fraktionen, die sich noch als stickstoffhaltig erwiesen, wurden wiederum 3 Tage mit je 10 g Quecksilberchlorid geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser, Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium, erhielt ich 162 g einer stickstofffreien oberhalb 112° siedenden Fraktion.

Sie wurde einer mehrfachen fraktionierten Destillation im Stickstoffstrom unterworfen. Nach fünfmaliger Fraktionierung, erhielt ich folgende Fraktionen:

Bis 112° reines Toluol	47,0 g
Von 112° bis 136° eine Mittelfraktion	38,1 g
Von 136° bis 139°	69,2 g
und einen nicht destillierbaren Rückstand von 3,5 g.	

Untersuchung der Fraktion vom Siedepunkt 136 bis 139°

Die Fraktion vom Siedepunkt 136° bis 139°, besitzt den charakteristischen lauchartigen Geruch der Cycloheptatriene. Kaliumpermanganat- und Bromlösung werden momentan entfärbt. Spuren färben konzentrierte Schwefelsäure gelb. An der Luft färbt sie sich schnell gelb. In zugeschmolzenen Röhrchen halten sie sich längere Zeit farblos.

Elementaranalyse:

26,38 mg Sbst.: 87,44 mg CO₂, 22,88 mg H₂O.

C₈H₁₀: Ber. C 90,56 H 9,44

Gef. C 90,40 H 9,65

Physikalische Eigenschaften:

Sdp.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	n _α ²⁰	n _β ²⁰	n _β -n _α
136-39°	0,8754	1,5092	1,5044	1,5222	0,0178

M _D		M _α		M _β		M _α -M _β	
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
35,54	36,19	35,28	35,90	36,12	36,97	0,84	1,07

Katalytische Hydrierung der Fraktion 136° bis 139°

1. Mikrohydrierung

1. Lösungsmittel: Eisessig. t° = 18° p = 740,5 mm.
 Substanzeinwage: 20,38 mg Vol. H₂ aufgenommen 14,5 ccm.
 Vol. H₂ umgerechnet auf 0° und 760 mm 13,11 ccm.
 Vol. H₂ berechnet für C₈H₁₀: 4,35 ccm pro Doppelbindung.
 Anzahl der Doppelbindungen: 3.

2. Lösungsmittel: Eisessig. t° = 20° p = 728,5 mm.
 Substanzeinwage: 31,56 mg Vol. H₂ aufgenommen 22,2 ccm.
 Vol. H₂ umgerechnet auf 0° und 760 mm 19,8 ccm.
 Vol. H₂ berechnet für C₈H₁₀: 6,6 ccm pro Doppelbindung.
 Anzahl der Doppelbindungen: 3.

2. Präparative Hydrierung und Untersuchung des hydrierten Produktes

Katalysator: 100 mg Platinoxyd.

Lösungsmittel: Eisessig. $t^0 = 20^0$ $p = 739,5$ mm.

Substanzeinwage: 7,5 g Vol. H_2 aufgenommen 5220 ccm.

Vol. H_2 umgerechnet auf 0^0 und 760 mm 4738 ccm.

Vol. H_2 berechnet für C_8H_{10} : 1580 ccm pro Doppelbindung.

Dies stimmt überein mit 3 Doppelbindungen.

Nach Beendigung der Hydrierung wurde der Katalysator abgesaugt und mit Eisessig nachgewaschen. Das Hydrierungsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser ausgewaschen, über geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und über Natrium destilliert. Es wurden erhalten 6,7 g einer wasserklaren Flüssigkeit vom Siedepunkt $133,5^0$ bis $135,5^0$. Der Geruch war benzinartig. Sie färbte sich an der Luft, auch nach längerem Stehen, nicht mehr gelb. Gegenüber Kaliumpermanganat- und Bromlösung, erwies sie sich als vollkommen gesättigt.

Elementaranalyse:

27,99 mg Sbst.: 87,18 mg CO_2 , 35,71 mg H_2O .

24,49 mg Sbst.: 76,54 mg CO_2 , 31,41 mg H_2O .

C_8H_{10} Ber. C 85,72 H 14,28

Gef. C 85,36 85,44 H 14,18 14,21

Physikalische Konstanten:

	Gemessene Werte	Literatur- angaben ²⁴⁾	Berechnete Werte
Sdp.	133,5–135,5 ⁰	133–135 ⁰	
d_4^{20}	0,8061	0,8052	
n_D^{20}	1,4412	1,4420	
M_D	36,75	36,84	36,94

IV. Einwirkung des Lichts auf eine Lösung von Diazomethan in Chlorbenzol

25 g Diazomethan wurden in 3 l gereinigtem Chlorbenzol gelöst und in einem Glaskolben mit Calciumchloridrohr verschlossen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach Entfärbung wurde das Chlorbenzol bis auf 100 ccm im Stickstoffstrom abdestilliert. Der dunkelbraune Rückstand, der große Mengen stickstoffhaltiger Substanzen enthielt, wurde eine Woche lang mit insgesamt 250 g Quecksilberchlorid geschüttelt. Die abgeschiedene Quecksilberverbindung wurde abgesaugt und mit Chlorbenzol nachgewaschen. Das Filtrat wurde bis zur Chlorionenfreiheit des Waschwassers mit Wasser ausgeschüttelt und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Es wurde dann im Stickstoff-

strom über eine Widmerkolonne mit evakuiertem Mantel und kaltem Finger fraktioniert. Nach achtmaligem Fraktionieren erhielt ich 7 g einer Fraktion vom Siedepunkt 164° bis 168°. Sie besaß einen lauchartigen Geruch, entfärbte Brom- und Kaliumpermanganatlösungen und färbte sich an der Luft schnell gelb bis dunkelbraun, langsamer in zugeschmolzenen Gefäßen. Das Chlor war aliphatisch gebunden und wird, wenn auch nicht ganz vollständig, beim Kochen mit butanolischer Kalilauge abgespalten.

Elementaranalyse:

19,26 mg Sbst.:	47,12 mg CO ₂ ,	10,10 mg H ₂ O.
21,08 mg Sbst.:	51,71 mg CO ₂ ,	10,87 mg H ₂ O.
46,50 mg Sbst.:	51,85 mg AgCl	(nach Carius).
C ₇ H ₇ Cl Ber.	C 66,4	H 5,6 Cl 28,0
Gef. C	66,6 66,58	H 5,8 5,72 Cl 27,65

Präparative Hydrierung und Untersuchung des hydrierten Produktes

4 g der Fraktion vom Siedepunkt 164° bis 168° wurden bei 19,5° und 755 mm in Eisessig mit 100 mg reduziertem Platinoxid hydriert. Die Hydrierung wurde nach Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen abgebrochen; das war nach Aufnahme von 2,32 l Wasserstoff (umgerechnet auf Normalvolumen 2,1 l) der Fall.

Der Katalysator wurde, wie üblich, abgesaugt und nachgewaschen. Die hydrierte Substanz wurde mit Wasser ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser ausgewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destilliert.

Sie destillierte zwischen 110° und 155°. Ausbeute 2,4 g. Sie erwies sich als noch ungesättigt und chlorhaltig (Beilsteinsche Probe).

Elementaranalyse:

21,78 mg Sbst.:	62,25 mg CO ₂ ,	22,62 mg H ₂ O.
39,22 mg Sbst.:	14,91 mg AgCl	(nach Carius).
Ber. für C ₇ H ₁₃ Cl	C 63,4	H 9,8 Cl 26,8
C ₇ H ₁₄	C 85,63	H 14,37
Gef.	C 78,8	H 11,55 Cl 9,4

Die übriggebliebenen 2,1 g der hydrierten Fraktion vom Siedepunkt 110° bis 155°, wurden nach einem Vorschlage von K. W. Rosemund und F. Zetzsche²⁵⁾ in alkoholischer Kalilauge (2 g KOH in 50 ccm Äthylalkohol), unter Zugabe von 100 mg Platinoxid, weiterhydriert. In 6 Stunden wurden bei 20° und 752 mm 345 ccm Wasserstoff aufgenommen (umgerechnet auf Normalvolumen 310 ccm).

Dies macht mit den schon aufgenommenen 1,13 l insgesamt 1,44 l Wasserstoff, umgerechnet auf Normalvolumen, aus. Dies entspricht einer Aufnahme von rd. 3,9 Mol Wasserstoff pro Mol C₇H₇Cl.

Das hydrierte Produkt wurde in der üblichen Weise abgetrennt, getrocknet und destilliert. Ich erhielt 1,8 g einer chlorfreien Flüssigkeit, die sich nach ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als Cycloheptan erwies. Sie destillierte zwischen 115° und 118°.

Nach dem Absaugen des Katalysators und Ausfällen mit Wasser, wurde die wässerig-alkoholische Schicht mit chlorfreier Salpetersäure angesäuert und in einem Maßkolben auf 250 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung verbrauchten 2,10 ccm n/10 Silbernitratlösung, was einem Chlorgehalt von 9,0% entspricht.

Elementaranalyse:

25,96 mg Sbst.: 81,58 mg CO₂, 33,9 mg H₂O.

C₇H₁₄ Ber. C 85,63 H 14,34
Gef. C 85,6 H 14,5

Physikalische Konstanten:

Substanz	Sdp.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	M _D	
				Ber.	Gef.
Hydrierungsprodukt	116–118°	0,81089	1,4462	32,32	32,28
Literaturangaben ²⁰⁾	116,5–118,5°	0,8098	1,4435	32,32	32,08

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der *Universität Marburg* im Juli 1942 begonnen und Ende Juli 1944 abgeschlossen.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. *H. Meerwein*, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für seine stete Anteilnahme und Hilfsbereitschaft zu großem Dank verpflichtet.

Der *Alexander - von - Humboldt - Stiftung*, die mich finanziell in jeder Hinsicht unterstützt hat, gilt mein besonderer Dank.

Lebenslauf

Am 24. Oktober 1918 wurde ich, *Herman Van de Vloed*, in Paris als Sohn des Volksschullehrers Eugene Van de Vloed und seiner Ehefrau Emilia, geb. Van der Auwera, geboren. Ich besitze die belgische Staatsangehörigkeit, die flämische Volkszugehörigkeit und bin gottgläubig.

Meine erste Schulausbildung erhielt ich in Volksschulen von Antwerpen. Seit 1930 besuchte ich das Antwerpener Athenaeum (Humanistisches Gymnasium), das ich Juli 1936 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom Winter-Semester 1936/37 bis zum Sommer-Semester 1941, studierte ich an der Universität zu Gent und legte dort die Vorexamina der Pharmazie und der Chemie ab und erwarb mir im August 1941 das Lizentiat für Chemie, das dem deutschen Diplom-Hauptexamen entspricht. Im Winter-Semester 1939/40 und im Sommer-Semester 1940, war ich als Hilfsassistent bei Prof. J. Gillis im Laboratorium für analytische Chemie tätig. Dort machte ich meine Diplomarbeit über Lösungen von Kobalthalogeniden in Methylthiocyanat.

Seit dem Sommer-Semester 1942 studierte ich als Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung Chemie an der Universität zu Marburg, wo ich seit Juli 1942 mit der vorliegenden Untersuchung beschäftigt war. Diese wurde Ende Juli 1944 abgeschlossen. Am 18. April 1946 bestand ich das Rigorosum.

Meine akademischen Lehrer waren

in Gent: *De Block, De Vleeschhouwer, De Waele, Fonteyne, Fransen, Funke, Gillis, Goubau, Govaert, Hacquart, Moens, Rutgers, Schoep, Van Hove* und *Verplancke*;

in Marburg: *Asmus, Bersin, Fries, Hesse, Mahr* und *Meerwein*.
